



特許願 (特許法第38条但し書の規定による特許出願)

昭和 48 年 6 月 11 日

(2000) 特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 発明の名称 不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 3

3. 発明者 広島県呉市鷲川3丁目3の2
若井啓道 (ほか3名)4. 特許出願人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
電話 (272) 4321 (大代表)(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 清水喜三郎5. 代理人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
三菱レイヨン株式会社内

(6949) 弁理士 吉沢敏夫

6. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通
 (2) 図面 1通
 (3) 願書副本 1通
 (4) 委任状 1通

明細書

1. 発明の名称

不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製法

2. 特許請求の範囲

(1) プロピレンまたはイソブチレンと酸素を含む混合ガスをモリブデン、アンチモン、ビスマス、鉄、ニッケルおよび酸素からなり、さらにカリウム、ルビジウム、セシウムの群から選ばれた1種もしくは2種以上を含む触媒と高溫の気相で接触させることを特徴とするアクリレインとアクリル酸または、メタクロレインとメタクリル酸の製造方法。

(2) プロピレンまたはイソブチレンと酸素を含む混合ガスをモリブデン、アンチモン、スズ、ビスマス、鉄、ニッケルおよび酸素からなり、さらにカリウム、ルビジウム、セシウムの群から選ばれた1種又は2種以上を含む触媒と高溫の気相で接触させることを特徴とするアクリレインとアクリル酸またはメタクロレイン

(10) ⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-13308

⑬公開日 昭50.(1975) 2.12

⑭特願昭 48-65563

⑮出願日 昭48.(1973) 6.11

審査請求 未請求 (全4頁)

府内整理番号 ⑯日本分類

6656 43	16 B521
6656 43	16 B52
6529 43	16 B631.11
6529 43	16 B631.12
6514 4A	13(9)G1/13

ンとメタクリル酸の製造方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明はプロピレンまたはイソブチレンと酸素を含む混合物を気相で触媒と接触させてアクリレインとアクリル酸またはメタクロレインとメタクリル酸を製造する方法に関する。

この方法に関する本発明者らはモリブデン、アンチモン、ビスマス、鉄、ニッケルおよび酸素からなる固体触媒、またはこれにさらにスズを加えてなる固体触媒を用いる方法(日特公昭-47-32049号)を提案した。

これらの触媒の反応成績は可成り良好でありオレフインがプロピレンの場合にはプロピレンの変化率が9.5%以上の領域でアクリレインとアクリル酸の選択率が9.0~9.1%に達するが副生成物である一酸化炭素と二酸化炭素の選択率の和が6~8%に達する。オレフインがイソブチレンの場合には一酸化炭素と炭酸ガスの副生量が著しく増加する。工業的観点からみれば一酸化炭素および炭酸ガスの副生を可及的低く

抑えることは、生産性の向上、反応熱の除去などに好ましい結果を及ぼすものであり、本発明者らは、この点についてさらに観察検討を重ねた結果上記の系にさらにカリウム、ルビジウム、セシウムの群から選ばれた1種又は2種以上を添加することにより一酸化炭素および炭酸ガスの副生を飛躍的に抑制出来るという驚くべき事実を発見し、本発明に到達した。

本発明の方法はプロピレンまたはイソブチレンと酸素を含む混合ガスを

- (1) モリブデン、アンチモン、ビスマス、鉄、ニッケルおよび酸素からなりさらにカリウム、ルビジウム、セシウムの群から選ばれた1種もしくは2種以上を含む触媒、もしくは
- (2) モリブデン、アンチモン、スズ、ビスマス、鉄、ニッケルおよび酸素からなりさらにカリウム、ルビジウム、セシウムの群から選ばれた1種又は2種以上を含む触媒と高温の気相で接触させることを特徴とするアクリレインとアクリル酸またはメタクリレインとメタク

リル酸の製造方法である。

本発明に用いる触媒において金属元素の原子比を広い範囲で変えることができるが、特に好ましい原子比の範囲はモリブデンを1.2としたときアンチモンおよびスズがそれぞれ0.5~2.0、ビスマス、鉄およびニッケルが0.5~6、カリウム、ルビジウム、セシウムの量は合計で0.01~2である。

触媒を調製する場合のモリブデン源としては酸化物、あるいはモリブデン酸アンモニウムなどのように強熱することにより、酸化物となるモリブデン化合物が望ましい。アンチモンおよびスズ源としては、酸化物、含水酸化物、塩化物などが望ましい。

ビスマス、鉄、ニッケルおよびアルカリ金属源としては、酸化物、あるいは強熱することにより酸化物となる硝酸塩、炭酸塩、水酸化物などが望ましい。

本触媒の調製に際しては必ずしも担体を用いる必要はないが、所望によりたとえばシリカ、

アルミナ、シリコンカーバイドなどの担体を用いることができる。

原料物質であるプロピレンおよびイソブチレンは不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。不活性希釈剤としては窒素、水蒸気、炭酸ガスなどが用いられ、特に水蒸気は不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の收率向上に好影響を与える。酸素源としては、経済的な理由から空気を使用することが好ましい。

原料ガス中のプロピレンまたはイソブチレンに対する酸素のモル比は1:0.2~5の範囲で選ぶことができるが、1:0.5~3の範囲内で最も良好な結果が得られる。

本発明を実施するに際しては、前記触媒をたとえば、反応器に充填し、この上にプロピレンもしくはイソブチレンおよび酸素を含有するガスを導通する。反応は常圧下でも加圧下でも行なうことができ、反応温度は250~450°C特に250~350°C、接触時間は0.5~1.0秒の範囲が好ましい。

以下に実施例および比較例を用いて発明の内容を詳細に説明する。部は重量部を表わす。

実施例 1

5酸化アンチモンの微粉末27.6部を水200部に懸濁させ、これにモリブデン酸アンモニウム2.5部を水200部に溶解したものを加え、次いで硝酸カリウム1.0部を水10部に溶解したもの、硝酸ビスマス48.5部を10%硝酸50部に溶解したものおよび硝酸第2鉄164部、硝酸ニッケル5.9部を水100部に溶解したものをこの順序に加え、最後に担体としてシリカ45部をシリカゾルの形で加えた。得られたスラリーを蒸気乾燥し120°Cで乾燥させた後成型し、空気流通下に500°Cで6時間焼成した。この触媒10mLを内径1.5mmのバイレツクスガラス製反応管に充填し、空気浴で305°Cに加熱し、これにプロピレン6%、酸素1.2%、窒素4.7%、および水蒸気3.5%（いずれもモル%）の原料混合ガスを接触時間3.6秒で通過させた。反応成績はプロピレン転化率96.0%、

アクリレイン選択率 8.6.4 %、アクリル酸選択率 7.0 %、一酸化炭素と炭酸ガスの選択率の和は 4.4 % であつた。

実施例 2

実施例 1 においてさらに硝酸ルビジウム 1.5 部を添加することのみが異なる触媒を用い浴温を 310°C とし、その他の条件は実施例 1 と同様にして反応させた結果プロピレン転化率 97.1 %、アクリレイン選択率 8.5.3 %、アクリル酸選択率 7.4 %、一酸化炭素および炭酸ガスは 4.0 % であつた。

実施例 3

実施例 1 においてさらに硝酸セシウム 0.78 部を添加することのみが異なる触媒を用い、浴温を 310°C とし、その他の条件は実施例 1 と同様にして反応させた結果、プロピレン転化率 97.0 %、アクリレイン選択率 8.4.2 %、アクリル酸選択率 7.0.3 %、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は 3.8 % であつた。

実施例 4

5 硝酸アンチモンの微粉末 27.6 部を水 200 部に懸濁させ、これにモリブデン酸アンモン 42.5 部を水 200 部に溶解したものを加え、次いで硝酸カリウム 3.0 部を水 10 部に溶解したもの、硝酸ビスマス 29.1 部を 10 % 硝酸 50 部に溶解したもの、および硝酸第 2 鉄 8.2 部、硝酸ニッケル 11.8 部を水 100 部に溶解したものをこの順序に加え、さらに塩化第 1 鉄 14.4 部を 10 % 硝酸 50 部に溶解したものを加え、最後にシリカゾル 4.5 部を加えた。得られたスラリーを蒸発乾固し、120°C で乾燥後成型し 500°C で 6 時間焼成した。この触媒を用い浴温を 300°C としその他の条件は実施例 1 と同様にして反応させた結果、プロピレン転化率 97.0 %、アクリレイン選択率 8.5.0 %、アクリル酸選択率 8.7 %、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は 4.5 % であつた。

実施例 5

実施例 3 で用いた触媒 10 mL を内径 1.5 mm の

パイレックスガラス製反応管に充填し、空気浴で 370°C に加熱し、これにイソブチレン 6 %、酸素 1.2 %、窒素 4.7 % および水蒸気 3.5 % (いずれもモル %) の原料混合ガスを接触時間 3.6 秒で通過させた。反応成績はイソブチレン転化率 88.4 %、メタクロレイン選択率 77.5 %、メタクリル酸選択率 8.2 %、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は 7.3 % であつた。

実施例 6

実施例 4 で用いた触媒により浴温を 375°C としその他の条件は実施例 5 と同一にして反応させた結果イソブチレン転化率 90.1 %、メタクロレイン選択率 76.3 %、メタクリル酸選択率 9.2 %、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は 10.1 % であつた。

比較例 1

実施例 1, 2 および 3 と比べて硝酸カリウム、硝酸ルビジウムおよび又は硝酸セシウムを添加しない点だけ異なる触媒を用い浴温を 300°C とし、その他の条件は実施例 1 と同様にして反応

させた結果、プロピレン転化率 96.5 %、アクリレイン選択率 8.2.7 %、アクリル酸選択率 7.4 %、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は 6.5 % であつた。

比較例 2

実施例 4 と比べて硝酸カリウムを添加しない点だけが異なる触媒を用い、浴温を 295°C とし、その他の条件は実施例 1 と同様にして反応させた結果プロピレン転化率 97.2 %、アクリレイン選択率 8.1.4 %、アクリル酸選択率 9.5 %、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は 7.1 % であつた。

比較例 3

実施例 3 と比べて硝酸カリウムおよび硝酸セシウムを添加したい点だけが異なる触媒を用い、浴温を 340°C とし、その他の条件は実施例 5 と同様にして反応させた結果、イソブチレン転化率 59.5 %、メタクロレイン選択率 5.2 %、メタクリル酸選択率 11.4 %、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は 27.5 % であつた。

比較例 4

実施例 4 と比べて硝酸カリウムを添加しない点だけが異なる触媒を用い、浴温を37.5℃とし、その他の条件は実施例 5 と同様にして反応させた結果、イソブチレン転化率 6.5%、メタクロレイン選択率 5.4%、メタクリル酸選択率 1.5.4%、一酸化炭素および炭酸ガスの選択率の和は 25.3% であつた。

2 前記以外の発明者

広島県大竹市西榮 2丁目5の10	山 田 順太郎
広島県大竹市西榮 2丁目9の14	小 林 雅夫
広島県大竹市西榮 2丁目9の16	松 田 英雄

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉 沢 敏 夫